АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

BN
Si_3N_4
AlN

НОВЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

С развитием техники высоких температур широкое применение получают неметаллические тугоплавкие соединения типа нитридов бора BN, кремния Si_3N_4, алюминия AlN, а также сложные системы, созданные на основе этих соединений.

Неметаллические тугоплавкие соединения обладают устойчивостью по отношению к резким колебаниям температуры, высокими электроизоляционными свойствами и стойкостью к действию различных расплавленных сред и их паров.

Технология производства высокотемпературных электроизоляционных материалов на основе неметаллических тугоплавких соединений (карбонитрид бора, нитрид алюминия, композиции на основе нитрида кремния) разработана в секторе тугоплавких материалов Института проблем материаловедения АН УССР.

КАРБОНИТРИД БОРА

Обладает высокими электроизоляционными свойствами, стойкостью по отношению к тепловым ударам, к действию расплавленных металлов, сплавов, шлаков и солей.

Изделия из карбонитрида бора получают прессованием заготовок из смеси порошков нитрида и карбида бора с последующим спеканием в графитово-трубчатой печи сопротивления при температуре 1900—2000° С в среде азота. Основные свойства карбонитрида бора приведены в табл. 1.

Электроизоляционные свойства карбонитрида бора в интервале температур 20—2000° С выше, чем у бескислородных тугоплавких соединений — нитридов бора, алюминия и кремния, а также тугоплавких окислов — ZrO_2, Al_2O_3, ThO_2, MgO и др. Высокие электроизоляционные свойства карбонитрида бора определяются характером химической связи между составляющими компонентами, которая осуществляется *s*- и *p*-электронами с образованием всеми атомами соединения устойчивых sp^2-конфигураций.

Карбонитрид бора обладает стойкостью по отношению к сплавам кремния с бором при температуре порядка 2000° С; расплавленным силицидам; сплавам на никелевой и кобальтовой основах; расплавленным хрому, марганцу, золоту, меди и высокоосновным шлакам при температурах 1300—1700° С; криолито-глиноземным расплавам и жидкому алюминию при температуре 1000° С; расплавленным смесям хлоридов, фторидов и фторобората калия при 900° С; расплаву сурьмы с хлоридами натрия и калия при 800° С. Карбонитрид бора не взаимодействует с тугоплавкими соединениями — боридами, карбидами, алюминидами, сульфидами, селенидами, германидами при нагреве до температур 1500—2300° С. В среде азота изделия из карбонитрида бора могут работать при температуре до 3000° С, в среде аргона — до 2700° С, в среде водорода и окиси углерода — до 2500—2600° С, на воздухе — до 1400—1500° С.

Свойства карбонитрида бора

Таблица 1

Температура, °С	Удельное электросопротивление, *ом · см*	Коэффициент теплопроводности, *вт/м · град*	Коэффициент термического расширения $\alpha \cdot 10^6$, $град^{-1}$	Скорость испарения, $г/см^2 \cdot сек$	Предел прочности при сжатии, $кГ/мм^2$	Модуль нормальной упругости, $кГ/см^2$
20	10^{13}	—	—	—	1,59	138300
220	—	—	—	—	—	135600
300	—	27,0	—	—	—	—
500	—	20,8	—	—	—	—
700	—	15,9	—	—	—	—
750	$2 \cdot 10^{10}$	—	—	—	—	—
890	—	—	—	—	—	130800
900	—	13,4	—	—	—	—
1000	$5 \cdot 10^6$	—	—	—	1,63	—
1100	—	12,2	—	—	—	—
1175	—	—	—	—	—	127700
1200	—	—	—	—	1,71	—
1220	$3 \cdot 10^6$	—	—	—	—	—
1300	—	11,0	—	—	—	—
1400	$5 \cdot 10^5$	—	—	—	1,90	—
1500	—	10,5	—	—	—	—
1515	—	—	—	$6,78 \cdot 10^{-9}$	—	—
1580	—	—	—	$1,60 \cdot 10^{-8}$	—	—
1600	$3 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—
1640	—	—	—	$1,81 \cdot 10^{-8}$	2,66	—
1650	—	—	—	$4,34 \cdot 10^{-8}$	—	—
1760	—	—	—	$2,46 \cdot 10^{-7}$	—	—
1800	—	10,1	—	—	—	122500
1820	—	—	—	—	3,76	—
1881	—	—	—	$2,67 \cdot 10^{-6}$	—	—
1927	—	—	—	$4,43 \cdot 10^{-6}$	—	—
1930	—	—	—	—	4,12	—
2000	$2 \cdot 10^4$	9,8	—	—	—	—
2020	—	—	—	—	4,75	—
20—3000	—	—	0,77	—	—	—
300—1000	—	—	1,9—4,3	—	—	—
1000—2000	—	—	4,4—4,6	—	—	—

Примечание. При температуре 20° С предел прочности при изгибе равен 1,80 $кГ/мм^2$; диэлектрическая проницаемость при $\lambda = 4,6$ *см* — 1,9—2,1; тангенс угла диэлектрических потерь при $\lambda = 4,6$ *см* — 0,017—0,04.

Широкое распространение получила электроизоляционная одно- и двуканальная соломка из карбонитрида бора для защиты металлических термопар. Карбонитрид бора успешно используют в качестве электроизоляционного материала в вакуумной установке

Эксплуатационные испытания показали, что нитрид алюминия устойчив в жидком алюминии и криолите при температуре 800—1000° С, в расплавленных стекле и меди при температуре 1300—1500° С, в жидком цинке при температуре 930—940° С, не взаимодействует с сульфидами цинка и сурьмы, а также с щелочными металлами и их солями. При изыскании материала, химически стойкого в окислах железа и железной губке, оказалось, что наиболее стойким из всех тугоплавких материалов является нитрид алюминия, который не обнаруживает признаков взаимодействия как с исходной шихтой, так и с железной губкой при температуре 1200—1300° С.

Физико-технические свойства нитрида алюминия дают возможность применять этот материал для изготовления огнеупорных изделий, работающих в восстановительной среде (тигли, трубы, футеровка печей и муфелей). Перспективно также использование диэлектрических и абразивных свойств этого материала.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НИТРИДА И КАРБИДА КРЕМНИЯ

Материалы на основе неметаллических тугоплавких соединений, а также неметаллических тугоплавких соединений и окислов металлов (магния, алюминия и др.) обладают наряду с высокой термостойкостью, присущей неметаллическим бескислородным соединениям, высокой стойкостью против окисления (Si_3N_4 — BN; Si_3N_4 — — SiC; SiC — BN; Si_3N_4 — Al_2O_3; Si_3N_4 — MgO).

Смесь порошков исходных компонентов получают в шаровых мельницах, замешивают на пластификаторе и прессуют в заготовки, которые после сушки спекаются в графитово-трубчатой печи сопротивления в среде азота при температуре 1600—2200° С. В табл. 4 приведены основные свойства этих материалов. При эксплуатационных испытаниях установлено, что перечисленные материалы устойчивы в расплавленном алюминии при температуре 800—900° С в течение десятков часов, в жидком цинке при 930—940° С в течение восьми-девяти суток, не взаимодействуют с расплавленным серебром, а также с сульфидами цинка и сурьмы.

Материалы Si_3N_4 — BN и Si_3N_4 — SiC устойчивы в расплавленной буре: при температуре 950° С без электролиза при работе в течение 245 *ч* скорость разъедания образцов из Si_3N_4 — BN — 0,0161 *мм/ч*, а из Si_3N_4 — SiC в течение 165 *ч* — 0,0187 *мм/ч*; в условиях электролиза при работе в течение 300 *ч* скорость разъедания образцов из Si_3N_4 — BN — 0,00033 *мм/ч* и из Si_3N_4 — SiC — — 0,00067 *мм/ч* (плотность тока при электролизе 0,1—0,2 *а/см²*). Тигли из этих же материалов, а также из смеси Si_3N_4 — MgO показали высокую стойкость в буре при температуре 1500—1600° С в течение 3—5 *ч*, в то время как тигли из окиси циркония и окиси алюминия, для сравнения помещенные в эти же условия, проплавились насквозь за 25—30 *мин*.

Таблица 4

Свойства неметаллических огнеупорных материалов на основе SiC и Si_3N_4

Свойство	Состав, мол. %				
	SiC (80) + BN (20)	Si_3N_4 (22) + SiC (78)	BN (40) + Si_3N_4 (60)	MgO (60) + Si_3N_4 (40)	Al_2O_3 (60) + Si_3N_4 (40)
Коэффициент термического расширения (20—1070° С), *град*$^{-1}$	$3{,}18 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	—	—
Предел прочности при 20° С, *кГ/мм²*:					
на сжатие	9,5	23,2	9,2	35,5	—
на изгиб	6,7	6,5	5,4	13,4	4,2
на разрыв	4,4	3,5	0,4	4,3	—
Привес при окислении на воздухе при 1200° С в течение 6 *ч*, *мг/см²*	14,76	8	10,3	1,25	4,55
Удельное электросопротивление, *ом · см*	$3 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{10}$	10^{14}	$2 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{11}$
Термостойкость теплосмены (от 1500 до —20° С в воде)	25	41	31	33	36
Максимальная рабочая температура, °С	2200	1650	1650	1650	1650

Высокая механическая прочность этих материалов, термостойкость, электроизоляционные и огнеупорные свойства дают возможность использовать их в металлургии в качестве электро- и теплоизоляционных материалов для изготовления устройств непрерывного литья, транспортировки расплавленных металлов (в частности алюминия), расплавленных солей; а также при изготовлении фильер, футеровки печей, ванн, тиглей.

Редактор *З. М. Шамо*. Художник *Н. И. Кучеренко*. Художественный редактор *П. М. Пацалюк*. Технический редактор *Л. П. Стельмах*. Корректор *Э. В. Мазура*.

Издательство «Реклама». Киев — 1972

Сдано на производство 7.I 1972 г. Подписано к печати 7.IV 1972 г. БФ 18702. Усл. печ. л. 0,5. Формат 60×90 1/16. Изд. № 9453. Зак. 301. Тираж 5000. Одесская типоофсетная фабрика.

УВ-10МК для металлизации тканей и пленок, а также в высокотемпературных и высоковольтных ионных источниках при температуре 2500° С и напряжении 300 *в* в течение сотен часов, другие же изоляторы — алунд, стеатит, фарфор—в подобных условиях оплавляются за 2 *ч*. Использование карбонитрида бора в качестве электроизоляционного материала позволило создать высокотемпературные (до 2000° С) калориферы для нагрева газов.

В результате эксплуатационных испытаний установлено, что из всех опробованных материалов — ситаллов, окислов, графита и неметаллических тугоплавких соединений — наибольшей химической стойкостью в контакте с расплавленной бурой при температуре 950° С обладает карбонитрид бора. Средняя скорость разъедания карбонитрида бора бурой при указанной температуре и времени выдержки 1000 *ч* составляет 0,0062 *мм/ч* без электролиза и 0,0003 *мм/ч* при электролизе. Наличие неметаллического материала, способного работать продолжительное время в расплаве буры, дает возможность создать установку практически любой конфигурации и размеров.

Физико-технические свойства карбонитрида бора позволяют рекомендовать его для использования в качестве электроизоляционного и огнеупорного материалов.

НИТРИД АЛЮМИНИЯ

Обладает высокими электроизоляционными свойствами в сочетании с высокой термостойкостью, твердостью и механической прочностью.

На нитрид алюминия не действуют расплавленные алюминий, галлий, борный ангидрид, разбавленные и концентрированные минеральные кислоты, водные растворы щелочей.

Фасонные изделия из порошка нитрида алюминия готовят прессованием на гидравлическом прессе под давлением 2—4 $T/см^2$ на пластификаторе, в качестве которого используют 3—5%-ный раствор синтетического каучука в бензине, с последующим спеканием заготовок в графитово-трубчатой печи сопротивления. Спекание производят в графитовых лодочках в среде азота. В качестве засыпки используют нитрид бора, температура спекания 1800—1850° С, скорость нагрева 10—12 *град/мин*. Трубы и стержни прессуют из нитрида алюминия мундштучным методом, в качестве пластификатора используют 25%-ный раствор бакелита в спирте. Основные свойства нитрида алюминия приведены в табл. 2, 3.

Изделия из нитрида алюминия имеют малый коэффициент термического расширения при относительно высокой теплопроводности, что обусловливает их высокую стойкость к тепловым ударам. Относительно невысокая скорость испарения нитрида алюминия в вакууме позволяет использовать его в качестве электроизолятора при температурах до 1000° С, а малый угол диэлектрических потерь дает возможность применять его как высокочастотный изолятор.

Таблица 2

Свойства нитрида алюминия

Температура, °С	Удельное электросопротивление, *ом · см*	Коэффициент теплопроводности, *вт/м · град*	Скорость испарения $v \times 10^7$, *г/см² · сек*
20	10^{13}	15,8	—
365	—	10,5	—
400	$2{,}5 \cdot 10^{11}$	—	—
450	—	7,9	—
500	10^9	—	—
550	—	7,85	—
600	$8 \cdot 10^7$	7,37	—
700	—	6,85	—
800	$4 \cdot 10^6$	—	—
900	$7 \cdot 10^5$	—	—
920	—	6,9	—
1000	10^5	—	—
1100	$4 \cdot 10^4$	6,03	—
1200	$9 \cdot 10^3$	—	—
1250	—	5,53	—
1300	—	4,07	—
1400	—	4,23	—
1445	—	—	1,06
1448	—	—	1,24
1450	—	—	1,39
1455	—	—	1,49
1510	—	—	4,21
1514	—	—	4,52
1547	—	—	9,72
1552	—	—	10,20
1556	—	—	10,40
1600	—	4,20	—

Примечания: 1. При температуре 20° С предел прочности при сжатии равен 12,6 $кГ/мм^2$, при изгибе — 2,2 $кГ/мм^2$.

2. В интервале температур 20—1100° С коэффициент расширения $\alpha \cdot 10^6$ составляет 4,9—5,0 $град^{-1}$.

Таблица 3

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь нитрида алюминия при 20° С

Частота, *гц*	Диэлектрическая проницаемость	Тангенс угла диэлектрических потерь
$1 \cdot 10^2$	9,6	—
$1 \cdot 10^3$	—	0,004
$4 \cdot 10^4$	9,35	—
$5 \cdot 10^4$	—	0,00118
$9 \cdot 10^4$	8,7	0,0025
$1 \cdot 10^5$	—	0,0041
$5 \cdot 10^5$	8,6	—
$5 \cdot 10^6$	8,5	—
$1 \cdot 10^7$	8.5	—